

6  
PCT/JP98/05638

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EAKV  
14.12.98

REC'D 29 JAN 1999  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1997年12月16日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9年特許願第346187号

出 願 人

Applicant (s):

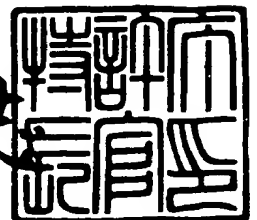
触媒化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1999年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3108101

【書類名】 特許願

【整理番号】 97Q693P010

【提出日】 平成 9年12月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 ハードコート膜形成用塗布液およびハードコート膜付基  
材

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業  
株式会社若松工場内

    【氏名】 田 中 博 和

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業  
株式会社若松工場内

    【氏名】 平 井 正 文

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業  
株式会社若松工場内

    【氏名】 村 上 千枝美

【特許出願人】

    【識別番号】 000190024

    【氏名又は名称】 触媒化成工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100081994

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014535

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハードコート膜形成用塗布液およびハードコート膜付基材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マトリックス形成成分と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなり、酸化鉄成分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算し、酸化チタン成分を $\text{TiO}_2$ に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.0005以上0.005未満の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が1～100nmの範囲にあることを特徴とするハードコート膜形成用塗布液。

【請求項2】 マトリックス形成成分と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄、酸化チタンおよびシリカからなり、酸化鉄を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算し、酸化チタンを $\text{TiO}_2$ に換算し、シリカを $\text{SiO}_2$ に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.0005以上0.005未満の範囲にあり、重量比 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が0.001～1.0の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が1～100nmの範囲にあることを特徴とするハードコート膜形成用塗布液。

【請求項3】 前記複合酸化物粒子が有機ケイ素化合物で表面改質されていることを特徴とする請求項1または2に記載のハードコート膜形成用塗布液。

【請求項4】 基材表面に請求項1～3のいずれかに記載のハードコート膜形成用塗布液を塗布して形成されたハードコート膜を有するハードコート膜付基材。

【請求項5】 前記ハードコート膜表面に反射防止膜を有することを特徴とする請求項4に記載のハードコート膜付基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、ガラス、プラスチックなどの基材の表面にハードコート膜を形成し

うる塗布液に関し、さらに詳しくは、屈折率が高く、透明性に優れ、その上耐熱水性、耐候性、耐擦傷性、耐磨耗性および染色性に優れ、さらに基材との密着性にも優れ、しかもフォトクロミック性を有しないハードコート膜を形成しうる塗布液に関する。

【0002】

本発明は、このような塗布液を用いて形成されたハードコート膜を有するハードコート膜付基材に関する。

【0003】

【発明の技術的背景】

透明プラスチック、ガラスなどの基材の表面に屈折率の高いハードコート膜を形成することを目的として、種々のハードコート膜およびこれらのハードコート膜を形成する方法が種々提案されている。

【0004】

たとえば、特開昭63-247702号公報には、酸化チタン粒子と特定の有機ケイ素化合物とを含むコーティング膜が開示されている。また、特開平2-264902号公報には、酸化セリウムと酸化チタンとの複合酸化物微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜が開示されている。さらに、特開平3-68901号公報には、酸化チタン系微粒子をシリカおよび／または有機ケイ素化合物で処理して得られた微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜が開示されている。

【0005】

しかしながら、特開昭63-247702号公報に記載されたコーティング膜は、耐候性に劣り、経時的に膜が変色し、基材との密着性も良くないという問題点がある。また、特開平2-264902号公報および特開平3-68901号公報に記載されたハードコート膜は、特開昭63-247702号公報に記載されたコーティング膜と比べて耐候性は多少優れているものの充分ではなく、耐擦傷性および耐磨耗性も充分でないという問題点がある。

【0006】

このような問題点を解決するため、本発明者らは、特願平3-152098号

(特開平5-2102号公報)に、酸化チタンと酸化鉄との複合酸化物微粒子、または酸化チタン、酸化鉄とシリカの複合酸化物微粒子を含むハードコート膜について提案している。この特開平5-2102号公報に記載されているハードコート膜では、ハードコート膜形成成分として、酸化鉄と酸化チタンの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005~1.0の範囲にある複合酸化物微粒子が用いられている。

#### 【0007】

しかしながら、前記特開平5-2102号公報に記載されているハードコート膜は、耐候性は改良されているものの、酸化鉄自体が黄色味を持つため、ハードコート膜も多少黄色味を帯びたものになることがある。さらに、上記のような酸化鉄を含む複合酸化物は、フォトクロミック性を有しており、このような複合酸化物を含むハードコート膜に紫外線などが照射されると、ハードコート膜自体の色調が変化するという問題点がある。なお、このような着色および色調の変化は、光の照射を中止すると、通常元に戻るが、容易に元に戻らない場合もある。

#### 【0008】

さらに、このようなハードコート膜上に、反射防止用マルチコート層が形成されている場合には、変色したハードコート膜が元の色調に戻るのが抑止されるという問題もある。

#### 【0009】

##### 【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、屈折率が高く、透明性に優れ、その上耐熱水性、耐候性、耐擦傷性、耐磨耗性、染色性に優れ、かつフォトクロミック性がなく、しかも基材との密着性にも優れたハードコート膜形成用塗布液およびこのような優れた特性を有するハードコート膜が表面に形成されたハードコート膜付基材を提供することを目的としている。

#### 【0010】

##### 【発明の概要】

本発明に係る第1のハードコート膜形成用塗布液は、マトリックス形成成分と

複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなり、酸化鉄成分を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に換算し、酸化チタン成分を  $\text{TiO}_2$  に換算したときの重量比  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  が 0.0005 以上 0.005 未満の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が 1～100 nm の範囲にあることを特徴としている。

【0011】

本発明に係る第2のハードコート膜形成用塗布液は、マトリックス形成成分と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄、酸化チタンおよびシリカからなり、酸化鉄を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に換算し、酸化チタンを  $\text{TiO}_2$  に換算し、シリカを  $\text{SiO}_2$  に換算したときの重量比  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  が 0.0005 以上 0.005 未満の範囲にあり、重量比  $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$  が 0.001～1.0 の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が 1～100 nm の範囲にあることを特徴としている。

【0012】

前記第1および第2のハードコート膜形成用塗布液において、前記複合酸化物微粒子はその表面が有機ケイ素化合物で改質されていることが好ましい。

本発明に係るハードコート膜付基材は、基材表面に前記ハードコート膜形成用塗布液を塗布して形成されたハードコート膜を有することを特徴としている。

【0013】

前記ハードコート膜付基材は、ハードコート膜上に、反射防止膜を有していてもよい。

【0014】

【発明の具体的説明】

以下に、本発明に係る第1および第2のハードコート膜形成用塗布液、およびハードコート膜付基材について具体的に説明する。

【0015】

第1のハードコート膜形成用塗布液

まず本発明に係る第1のハードコート膜形成用塗布液（以下、塗布液（A）という）について説明する。

【0016】

塗布液（A）は、酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなる複合酸化物粒子と、マトリックス形成成分と有機溶媒とを含んでいる。

〔複合酸化物粒子〕

複合酸化物粒子としては、酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなる複合酸化物粒子が使用される。

【0017】

ここで酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなる複合酸化物とは、下記(a)～(c)のいずれかを意味する。

- (a)酸化鉄と酸化チタンとが化学的に結合した複合酸化物、
- (b)鉄とチタンの酸化物からなる固溶体、
- (c)上記(a)と(b)との混合物、

また、上記の酸化鉄または酸化チタンは、水和物であっても、水酸化物であってもよい。

【0018】

塗布液（A）に含まれる複合酸化物粒子の平均粒径は、1～100nm、好ましくは2～60nmの範囲にあることが好ましい。

平均粒径が100nmを越える複合酸化物粒子を含む塗布液から得られるハードコート膜は、白濁して不透明になる傾向があり、平均粒径が1nm未満の複合酸化物粒子を含む塗布液から得られるハードコート膜は、硬度が不十分で耐擦傷性に劣ると同時に屈折率が十分に高くないことがある。

【0019】

また、塗布液（A）に含まれる酸化鉄と酸化チタンの複合酸化物粒子は、酸化鉄の量を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算し、酸化チタンの量を $\text{TiO}_2$ に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.0005以上0.005未満、好ましくは0.001～0.0045の範囲にあることが好ましい。

【0020】



複合酸化物中の酸化鉄の割合が少なくなると、得られる被膜の耐候性が低下してくるが、重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.0005以上であれば、実用上十分な耐候性を有するハードコート膜を形成することが可能である。また、0.005未満であれば、得られるハードコート膜が黄色味を帯びることがなく、フォトクロミック性を発現することもない。

#### 【0021】

上記複合酸化物粒子は、有機ケイ素化合物で表面改質されたものを用いることもできる。複合酸化物粒子の表面を有機ケイ素化合物で改質すると、複合酸化物粒子とマトリックス形成成分との反応性および親和性、およびハードコート膜形成用塗布液中における複合酸化物粒子と溶媒との親和性を向上させることができる。

#### 【0022】

このような有機ケイ素化合物としては、シランカップリング剤として従来公知の有機ケイ素化合物が用いられ、マトリックス形成成分および溶媒の種類などに応じて適宜選定される。有機ケイ素化合物として、具体的には、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0023】

複合酸化物粒子の表面改質は、たとえば上記有機ケイ素化合物のアルコール溶液中に複合酸化物粒子を一定時間浸漬させた後に溶媒を除去するか、あるいは有機ケイ素化合物のアルコール溶液と複合酸化物ゾルとを混合し、一定時間の後に限外ろ過などの方法で混合溶液中の水を分離、濃縮する等の方法で行われる。用いられる有機ケイ素化合物の量は、複合酸化物粒子の表面に存在する水酸基の量などに応じて適宜設定される。

#### 【0024】

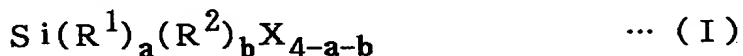
##### [マトリックス形成成分]

本発明に係る塗布液(A)に用いられるマトリックス形成成分としては、通常のハードコート膜形成用塗布液に用いられるマトリックス形成成分が用いられる

。具体的には、加水分解性有機ケイ素化合物、アクリル系樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。このうち、特に加水分解性有機ケイ素化合物が好適である。

【0025】

加水分解性有機ケイ素化合物としては、たとえば下記一般式（I）で表されるシラン化合物が好適に用いられる。



（式中、a および b は 0 ～ 2 の整数である。R<sup>1</sup> は、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、またはハロゲン化炭化水素基であり、R<sup>2</sup> は、エポキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、メタクリロ基、シアノ基、ビニル基、またはハロゲンで核置換された芳香環を含む有機基である。X はハロゲン原子、またはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、アシルオキシ基などの加水分解可能な基である。）

前記式（I）で表されるシラン化合物として、具体的には、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの 4 官能シラン、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-, β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-シアノプロピルトリメトキシシラン、γ-モルフォリノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどの 3 官能シラン、

前記 3 官能シランの 1 部がメチル基、エチル基、ビニル基などで置換された 2 官能シランなどが挙げられる。

【0026】

これらの有機ケイ素化合物は 2 種以上を混合して用いてもよい。

また、これらの有機ケイ素化合物は、そのままの状態でも、一部または全部が加水分解されていてもよく、さらに部分的に重縮合していてもよい。

## 【0027】

さらにまた、マトリックス形成成分として、上記のような有機ケイ素化合物を用いる場合には、形成される被膜の硬化を促進するため、ハードコート膜形成用塗布液中に硬化用触媒を含んでいてもよい。

## 【0028】

このような硬化用触媒としては、具体的には、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、 Guanidine などのアミン、グリシンなどのアミノ酸、2-メチルイミダゾール、2,4-ジエチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール、アルミニウムアセチルアセトネート、チタンアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸金属塩、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ などのルイス酸、あるいは過塩素酸マグネシウムなどが挙げられる。

## 【0029】

## 〔有機溶媒〕

ハードコート膜形成用塗布液（A）に用いられる有機溶媒としては、具体的に、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセルソルブ類、エチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、水、およびフロンなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0030】

本発明に係る塗布液（A）は、上記のような複合酸化物微粒子と、マトリックス形成成分と、有機溶媒とを含み、塗布液（A）中に含まれる酸化鉄・酸化チタン複合酸化物粒子の量は、酸化鉄の量を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算し、酸化チタンの量を $\text{TiO}_2$ に換算して、マトリックス100重量部に対して20～500重量部、好ましくは60～300重量部の範囲にあることが望ましい。

## 【0031】

また、前記塗布液（A）は、ハードコート膜を形成する目的およびハードコート膜を形成した基材の用途などに応じて、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、チクソトロピー剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性物質などを含んでいてもよい。さらにまた前記塗布液（A）に、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの多価カルボン酸を添加すると、ハードコート膜の染色性、耐熱性、耐熱水性、耐磨耗性を向上させることができる。

【0032】

# [塗布液（A）の調製法]

このようなハードコート膜形成用塗布液（A）の調製方法としては、特に制限はないが、例えば前記複合酸化物粒子とマトリックス形成成分とを有機溶媒中に均一に分散または溶解することによって得ることができる。複合酸化物粒子としては、水または有機溶媒に分散した酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを用いることが好ましい。このような酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルは、従来公知の方法で製造することが可能であり、たとえば、特開平2-178219号公報に記載された方法に基づいて製造することができる。

【0033】

このような酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの製造方法を具体的に説明すると、次の通りである。

(1) まず、チタン化合物と鉄化合物との混合水溶液を加水分解し、鉄とチタンの複合水和酸化物および／または水和酸化鉄と水和酸化チタンとの混合物を含む分散液を調製する。

【0034】

(2) 次に、この分散液に過酸化水素を、 $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ （重量比）が4～7となるように加え、約50℃以上の温度で加熱して上記の水和酸化物を溶解または解膠する。

【0035】

(3) 得られた溶液を60℃以上、好ましくは80℃以上に加熱すると、過酸化水素溶解化合物が加水分解して酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルが得られる。

このようにして得られた酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを、マトリックス

形成成分が溶解または分散している有機溶媒中に均一に分散させることにより、本発明に係るハードコート膜形成用塗布液（A）が得られる。このとき、酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルは、水分散ゾルの状態で使用してもよく、有機溶媒に置換して使用してもよい。

【0036】

酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルと混合したり、あるいはゾルの溶媒を置換する際に用いられる有機溶媒としては、前記有機溶媒として例示したものが挙げられる。

【0037】

### 第2のハードコート膜形成用塗布液

次に、本発明に係る第2のハードコート膜形成用塗布液（以下、塗布液（B）という）について説明する。

【0038】

この塗布液（B）中には、複合酸化物粒子として前記塗布液（A）における酸化鉄成分と酸化チタン成分からなる複合酸化物粒子に代えて、酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分からなる複合酸化物粒子が含まれている。複合酸化物粒子以外の構成成分は、塗布液（A）と同様である。

【0039】

### [複合酸化物粒子]

酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分からなる複合酸化物とは、下記(d)～(f)のいずれかを意味する。

【0040】

(d)酸化鉄、酸化チタンおよびシリカが化学的に結合した複合酸化物、

(e)鉄、チタンおよびケイ素の酸化物からなる固溶体、

(f)上記(d)と(e)との混合物、

また、上記の酸化鉄または酸化チタンはいずれも水和物または水酸化物であってもよく、シリカは無水ケイ酸またはその水和物であってもよい。

【0041】

上記複合酸化物粒子の平均粒径は、ハードコート膜形成用塗布液（A）の中に含

まれる複合酸化物粒子の場合と同様である。

塗布液（B）中に含まれる複合酸化物粒子において、酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分の割合は、それぞれを $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{SiO}_2$ に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.0005以上0.005未満、好ましくは0.001～0.0045の範囲にあり、かつ重量比 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が0.001～1.0、好ましくは0.005～0.8の範囲にあることが好ましい。

#### 【0042】

複合酸化物粒子中に上記のような範囲でシリカ成分が含まれていると、塗布液の長期安定性および得られるハードコート膜の耐候性を向上させることができる。しかしながら、重量比 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が1.0を越えると、ハードコート膜の屈折率が低下することがあり、0.001未満では、シリカ成分を含む効果がほとんどない。

#### 【0043】

このような複合酸化物粒子は、前記と同様に有機シラン化合物で表面改質されていてもよく、有機シラン化合物としては前記と同様のものが挙げられる。

本発明に係るハードコート膜形成用塗布液（B）の製造方法は、前記塗布液（A）における酸化鉄・酸化チタン複合微粒子に代えて、酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合微粒子を用いる以外は前記塗布液（A）の場合と同様にして製造される。また、このとき使用される酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ソルは、従来公知の方法で製造することが可能であり、たとえば、前記酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ソルの製造方法と同様に特開平2-178219号公報に記載された方法で製造することができる。

#### 【0044】

#### ハードコート膜付基材

次に本発明に係るハードコート膜付基材について説明する。

本発明に係るハードコート膜付基材は、基材表面に前記ハードコート膜形成用塗布液（A）または塗布液（B）を塗布して形成されたハードコート膜を有している。

【0045】

このようなハードコート膜が形成される基材としては、ガラス、プラスチックなどからなる各種基材が用いられ、具体的には眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、CRTの前面板、オプティカルフィルター、ショーウィンドケース、窓ガラス、複写機用コンタクトガラス、自動車用ライトカバーおよび各種の紫外線遮蔽用フィルターなどが挙げられる。

【0046】

上記のような基材にハードコート膜を形成する方法としては、前記塗布液（A）または（B）を、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷などの方法で基材の表面に塗布、乾燥した後、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化するなど、従来の方法により得られる。

【0047】

また、本発明に係るハードコート膜付基材は、形成されたハードコート膜上に、反射防止膜が形成されていてもよい。

ハードコート膜上に反射防止膜を形成する方法としては従来公知の方法によって形成できるが、例えば上記のように塗布液を塗布し、乾燥して硬化した後、ハードコート膜上に屈折率の異なる複数の成分を交互に真空蒸着により積層させる等の方法によって形成できる。

【0048】

このようにして得られるハードコート膜付基材上の反射防止膜の厚さは、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。

【0049】

【発明の効果】

本発明に係るハードコート膜形成用塗布液を用いると、プラスチックレンズなどの基材の表面に高屈折率のハードコート膜を形成することができる。

【0050】

したがって、高屈折率のプラスチック基材からなるレンズの表面に、本発明に係る塗布液を用いてハードコート膜を形成すると、プラスチックレンズとハードコート膜と屈折率差に基づく干渉縞がなく、フォトクロミック性に基づく光照射

による変色を生じることのないハードコート膜付きプラスチックレンズを得ることができる。

【0051】

さらに、このようにして形成されたハードコート膜は、耐候性に優れ、しかも表面の硬度が高いために耐擦傷性および耐磨耗性にも優れ、かつフォトクロミック性がないので、光照射によって変色もなく、染色性にも優れていることから、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズに好ましく適用され、たとえばこのようなハードコート膜が表面に形成されているレンズを用いたカメラなどの撮像装置は、ハードコート膜が表面に形成されていないレンズを用いた撮像装置に比べて、少ない光量で鮮明な撮像が行えるなどの特長がある。

【0052】

さらにまたショーウィンドーや窓ガラスなどの表面に、このようなハードコート膜を形成すると、透明性に優れ、紫外線遮蔽効果にも優れた基材が得られ、これらの基材の寿命が向上するとともに、ショーウィンドーなどの内側にある物品の日焼けを防止することができる。

【0053】

また、自動車などのライトの表面にこのハードコート膜を形成すると、高屈折率のため光の集束度が上がり、明るさが向上するなどの効果がある。

本発明に係るハードコート膜形成用塗布液は、ガラス基材の他に、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などのプラスチック基材の表面にも塗布してハードコート膜を形成することができ、これらは紫外線遮蔽用被膜としても好適である。

【0054】

また、本発明に係るハードコート膜形成用塗布液は、ハードコート膜の形成用以外にも高屈折率レンズの高屈折率プライマー層形成用としても好適である。

たとえば、プラスチックレンズは一般に衝撃に強いが、高屈折率用レンズは厚さが薄いため、耐衝撃性が低い。またこのような高屈折率レンズには、レンズ表面に高屈折率のハードコート膜が形成され、その上にさらに低屈折率膜が形成されている。この低屈折率膜は通常蒸着法などで形成されるが、この時レンズに歪



みが生じ急激に耐衝撃性が低下する。

【0055】

このような耐衝撃性の低下によるレンズの割れを防止するために、レンズとハードコート膜の間に衝撃吸収用のプライマー層を設ける必要があるが、このとき、プライマー層の屈折率がレンズの屈折率より低いと、このプライマー層による光の干渉縞が生じることがある。この干渉縞をなくすためにはレンズと同程度の高屈折率のプライマー層を形成する必要があり、本発明に係るハードコート膜形成用塗布液は、このような高屈折率プライマー層形成用塗布液として好適である。

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0057】

【実施例1】

酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの調製

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.2重量部の第二塩化鉄と $\text{TiO}_2$ に換算して99.8重量部の四塩化チタンとを純水に溶解し、10000重量部の混合水溶液を調製した。この混合水溶液に15%アンモニア水をpHが9.0になるまで徐々に添加し、水和酸化鉄と水和酸化チタンとの共沈ゲルを得た。

【0058】

このようにして得られた共沈ゲルを脱水し、洗浄した後、この共沈ゲル1100重量部に35%過酸化水素1150重量部と純水250重量部とを加え、次いで80℃に加熱したところ、赤褐色の溶液が得られた。この溶液中に含まれる鉄およびチタンの酸化物の濃度が( $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )換算で1.0重量%になるように純水で希釈した後、オートクレーブ中で200℃で9時間加熱した。

【0059】

次いでこの溶液中の水をメタノールで置換し、前記換算濃度が20重量%になるまで濃縮した結果、平均粒径11nm、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (重量比) が1/4

99である酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾル（ゾルA<sub>1</sub>）を得た。

【0060】

#### ハードコート膜形成用塗布液の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン276.1重量部を入れた反応容器の温度を10℃に保持し、攪拌しながら0.01NのHCl水溶液64.2重量部を除々に滴下してγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加水分解した。この溶液にエタノール100.2重量部およびイソプロパノール215重量部を加えてマトリックス形成成分を得た。

【0061】

このマトリックス形成成分を含む液に上記ゾルA<sub>1</sub>を1173.4重量部加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート10.03重量部を添加して液を十分に混合し、ハードコート膜形成用塗布液を得た。

【0062】

#### ハードコート膜の形成

樹脂製レンズ基材（三井東圧（株）社製：MR-6 屈折率1.60）を、47℃の13%NaOH水溶液中に数分間浸漬した後、十分に水洗した。

【0063】

次いでこの基材を、前記塗布液中に浸漬した後に引き上げ速度80mm/分で引き上げ、90℃で18分間乾燥し、104℃で90分間加熱硬化してハードコート膜を形成した。

【0064】

#### 反射防止膜（マルチコート層）の形成

上記方法でハードコート膜が形成されたハードコート膜付基材を、真空中200Wの出力のアルゴンプラズマ中に30秒間暴露した後、真空蒸着法により、順にSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の5層の薄膜を形成して反射防止膜を形成した。なお、反射防止膜の光学膜厚は、設計波長（λ）を510nmとし、第一層、第四層、第五層が各々約1/4λ、第二層と第三層の合計が約1/4λとなるようにした。

【0065】

### ハードコート膜の特性

このようにして得られたハードコート膜付基材につき、以下の特性を評価した。

#### 【0066】

##### (a) フォトクロミック性

##### (a-1) 反射防止膜を有しないハードコート膜

ハードコート膜付基材をサンシャイウェザーメーター（スガ試験機（株）製）にて200時間暴露した直後の外観を観察し、着色の有無を評価した。

#### 【0067】

着色の認められないもの：フォトクロミック性無し

着色の認められるもの：フォトクロミック性有り

##### (a-2) 反射防止膜を有するハードコート膜

ハードコート膜付基材をサンシャイウェザーメーター（スガ試験機（株）製）にて200時間暴露した後、暗室に放置しながら、1分後、10分後、30分後、1時間後、3時間後、6時間後、1日後、3日後、6日後の可視光の平均透過率を分光光度計（日本分光（株）社製：Ubest V-550）により測定し、透過率の経時変化による、着色の程度を評価した。なお、平均透過率とは、波長400～780nmの範囲の全光線透過率の平均である。

#### 【0068】

##### (b) 高屈折性能

ハードコート膜表面の反射干渉スペクトルの解析結果から得られた屈折率が、1.58以上である場合を○とした。

#### 【0069】

##### (c) 耐擦傷性

ハードコート膜を有する1cm×3cmの試験片の表面にスチールウールを2kgの荷重をかけながら10回往復させてハードコート膜を前記スチールウールで摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分類して評価した。

#### 【0070】

A…ほとんど傷がついていない

B…少し傷がついている

C…ひどく傷がついている

(d) 外観

ハードコート膜付基材の透明性が良く、着色が極めて少ないものを○とした。

【0071】

(e) 染色性

赤、青および黄色の3種類の分散染料が溶解している92℃の熱水にハードコート膜付基材を5分間浸漬し、SMカラーコンピューター（スガ試験機（株）製）を用いて波長550nmにおける減光率を測定し、下記のように評価した。

【0072】

○…減光率が30%以上

△…減光率が20%以上30%未満

×…減光率が20%未満

(f) 耐候性

ハードコート膜付基材をウェザーメーター（スガ試験機（株）製）を用いて、400時間の曝露加速試験を行った後に、外観および密着性を評価した。

【0073】

(f-1)外観：着色の有無を評価した。

(f-2)密着性：暴露後のレンズを80℃の温水に2時間浸漬した後、レンズの表面にナイフで縦横それぞれ1mmの間隔で11本の平行な傷を付け100個の升目を作り、これにセロファンテープを接着し、次いでセロファンテープを剥離したときに被膜が剥離せず残存している升目の多少を以下の2段階で評価した。

【0074】

残存升目の数95個以上：○

残存升目の数94個以下：×

(g) 曇化度

黒い背景と3波長型白昼蛍光灯の間にハードコート膜付基材を設置し、ハードコート膜付基材を透過して背景に映る光のパターンを目視で観察し、パターンの有無および程度から○、×の2段階で評価した。

【0075】

(h) 長期安定性

ハードコート膜形成用塗布液を10℃で25日および45日保存した後に、上記のようにしてハードコート膜を形成して前記(b)～(e)および(g)の5項目を評価し、ハードコート膜形成用塗布液を調製した直後に形成したハードコート膜との差異を○、△、×の3段階で評価した。

【0076】

○…いずれの項目も変化なし

△…5項目のうち、1～2項目変化する

×…3項目以上変化する

以上の結果を表1に示す。また、反射防止膜を有するハードコート膜については、光照射後の平均透過率の経時変化を図1に示す。

【0077】

【比較例1】

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (換算重量比) が2/98となるように第二塩化鉄および4塩化チタンの量を調整した以外は、実施例1と同様の方法で、平均粒径9nmの酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ソル(ソルB<sub>1</sub>)を得た。

【0078】

このソルB<sub>1</sub>をソルA<sub>1</sub>の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて比較例1のハードコート膜を形成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0079】

結果を表1および図1に示す。

【0080】

【実施例2】

ソルA<sub>1</sub>1000重量部を反応容器にとり、63℃に加熱した後、攪拌しながらビニルトリエトキシシランとメタノールとの混合溶液2000重量部を除々に添加した。添加終了後、さらに溶液の温度を63℃に維持して溶液中の酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ソルを熟成させた後、この溶液を濃縮し、濃度30.5重

量%のビニルトリエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA<sub>2</sub>）を得た。

【0081】

このゾルA<sub>2</sub>をゾルA<sub>1</sub>の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いてハードコート膜および反射防止膜を有するハードコート膜を形成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0082】

結果を表1および図1に示す。

【0083】

【実施例3】

実施例1の酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの調製過程で得られる赤褐色の溶液に予め水ガラス水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして調製したケイ酸液（SiO<sub>2</sub>換算濃度：5重量%）を、酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分をそれぞれFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびSiO<sub>2</sub>として換算した際の重量比SiO<sub>2</sub>／（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>）が15／100となるような量で混合した後、オートクレーブで170℃で10時間加熱した。

【0084】

次いでこの溶液中の水をメタノールで置換し、（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>）換算濃度が20重量%になるまで濃縮した結果、平均粒径11nmの酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾル（ゾルC<sub>1</sub>）を得た。

【0085】

このゾルC<sub>1</sub>をゾルA<sub>1</sub>の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いてハードコート膜および反射防止膜を有するハードコート膜を形成し、特性評価を行った。

【0086】

結果を表1および図1に示す。

【0087】

【実施例3】

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>／TiO<sub>2</sub>（重量比）が1／999となるように塩化第二鉄および四塩

化チタンの量を調整した以外は、実施例1と同様の方法で、平均粒径10nmの酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ソル（ソルD<sub>1</sub>）を得た。

【0088】

このソルD<sub>1</sub>をソルA<sub>1</sub>の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いてハードコート膜および反射防止膜を有するハードコート膜を形成し、特性評価を行った。

【0089】

結果を表1および図1に示す。

【0090】

【表1】

表1

	ゾル		フ ォ ロ ク ッ ク 性	高屈折 性能	耐擦傷 性	外観	染色性	耐候性		曇化度	安定性	
	Fe/Ti	Si/(Fe+Ti)						着色	密着性		25日	45日
実施例1	1/499	—	無	○	A	○	○	無	○	○	○	×
比較例1	2/98	—	有	○	A	○	○	有	○	○	○	×
実施例2	1/499	—	無	○	A	○	○	無	○	○	○	△
実施例3	1/499	15/100	無	○	A	○	○	無	○	○	○	○
実施例4	1/999	—	無	○	A	○	○	無	○	○	○	×

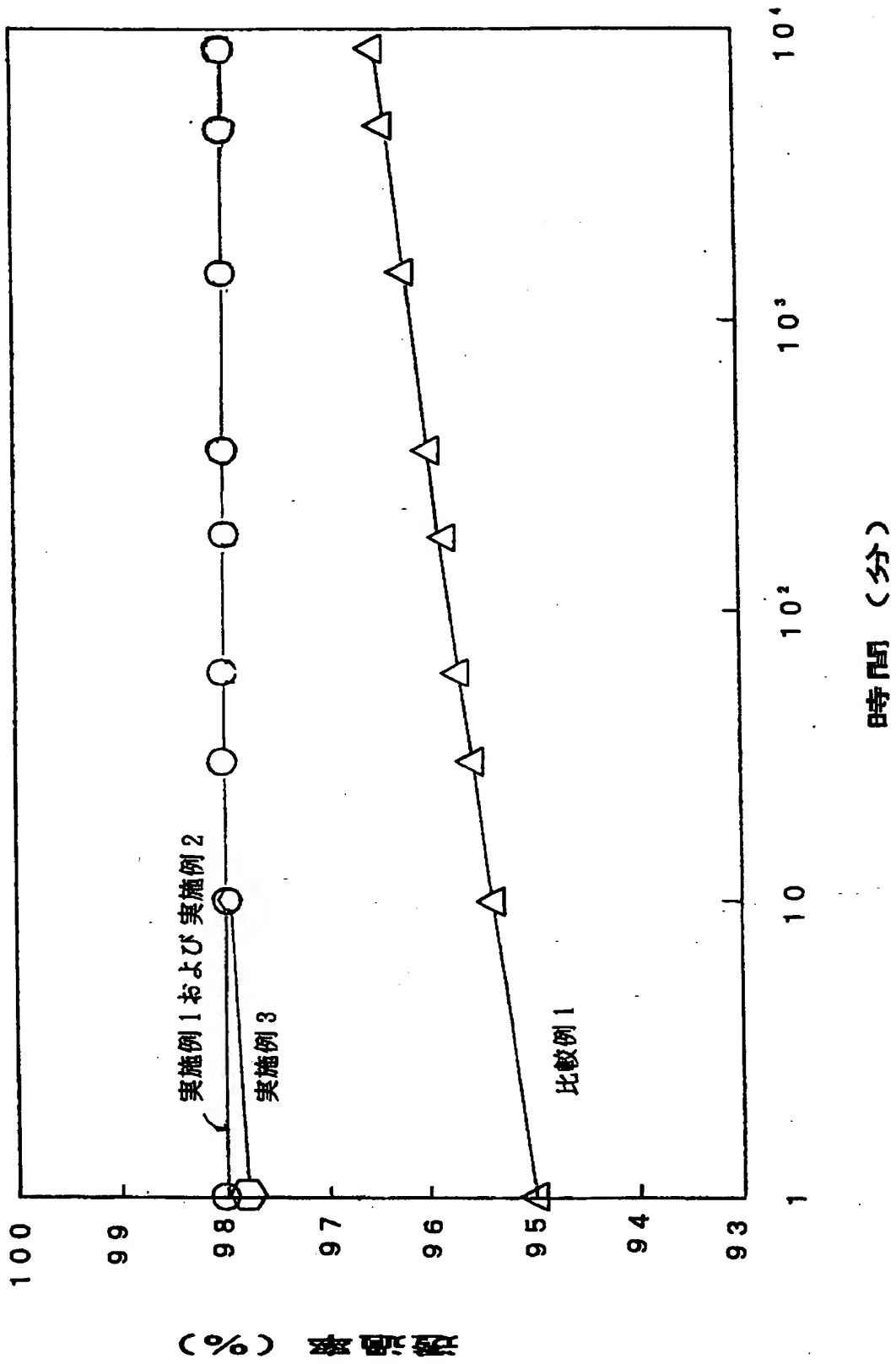


【図面の簡単な説明】

【図1】 反射防止膜を有するハードコート膜のフォトクロミック性を示す。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

基材の表面に、屈折率が高く、耐熱水性、耐候性、耐擦傷性、耐磨耗性および染色性に優れ、かつフォトクロミック性を有しないハードコート膜を形成しうる塗布液を提供すること。

【解決手段】

平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある特定比率の酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなる複合酸化物粒子または特定比率の酸化鉄成分と酸化チタン成分とシリカ成分とからなる複合酸化物粒子と、マトリックス形成成分とを含んでなるハードコート膜形成用塗布液。前記塗布液を塗布・乾燥して得られるハードコート膜が基材の表面に形成されたハードコート膜付基材。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000190024

【住所又は居所】

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

【氏名又は名称】

触媒化成工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100081994

【住所又は居所】

東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山  
崎ビル6階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 俊一郎

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000190024]

1. 変更年月日 1997年 8月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地  
氏 名 触媒化成工業株式会社